

PCT/JP 03/12554

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

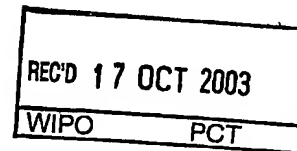
30.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 9月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-285334
[ST. 10/C]: [JP2002-285334]



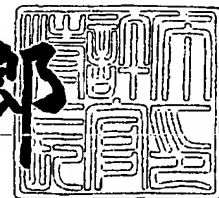
出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 7月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3053692

【書類名】 特許願

【整理番号】 PSDK2225

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01G 23/04
H01M 14/00
H01L 31/00

【発明者】

【住所又は居所】 富山県富山市西宮町 3 番 1 号 昭和タイタニウム株式会
社内

【氏名】 鹿山 進

【発明者】

【住所又は居所】 富山県富山市西宮町 3 番 1 号 昭和タイタニウム株式会
社内

【氏名】 小古井 久雄

【発明者】

【住所又は居所】 富山県富山市西宮町 3 番 1 号 昭和タイタニウム株式会
社内

【氏名】 田中 淳

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070378

【弁理士】

【氏名又は名称】 菊地 精一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 054634

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9722913

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化チタン構造体及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 積分球式分光光度計による反射率から算出したオプティカルバンドギャップ（以降、BGと称する。）が、2.7 eV以上3.1 eV以下であることを特徴とする酸化チタン構造体。

【請求項2】 BET法による比表面積から換算した平均一次粒子径が100～500 nmの範囲にある酸化チタン粉末（以降、粒子群Aと称する。）と、平均一次粒子径が10～40 nmの範囲にある酸化チタン粉末（以降、粒子群Bと称する。）より構成され、かつ、粒子群Aの粒子と粒子群Bの粒子が結合した構造を有する請求項1に記載の酸化チタン構造体。

【請求項3】 粒子群Bが、BET法による比表面積から換算した平均一次粒子径が20～40 nmの酸化チタン粉末（以降、粒子群Cと称する。）と10～20 nmの酸化チタン粉末（以降、粒子群Dと称する。）の混合物である請求項2に記載の酸化チタン構造体。

【請求項4】 粒子群Bの比表面積が60 m²/g以上110 m²/g以下である請求項2又は3に記載の酸化チタン構造体。

【請求項5】 粒子群A乃至Dのうち少なくとも一つが、気相法で合成された酸化チタンである請求項1乃至4のいずれか1項に記載の酸化チタン構造体。

【請求項6】 タップ密度が0.15 g/cm³以上0.45 g/cm³以下である請求項1乃至5のいずれか1項に記載の酸化チタン構造体。

【請求項7】 酸化チタン構造体が、粒子群A及び粒子群Bまたは粒子群Cおよび粒子群Dのボールミルによる乾式混合により製造されたものであって、乾式混合における下式で表されるエネルギー定数k

$$k = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

（式中、w_pは混合する粉の総質量（g）、w_mはメディア質量（g）、dはボールミル容器内径（m）、nは回転数（rpm）、tは混合時間（分）を示す。）

が10000～25000である請求項2または3に記載の酸化チタン構造体。

【請求項 8】 粒子群 A 及び粒子群 B または粒子群 C および粒子群 D の混合によるメカノケミカル反応の前後における BG の差が、0.01～0.45 eV である請求項 2 または 3 に記載の酸化チタン構造体。

【請求項 9】 酸化チタンを乾式混合する酸化チタン構造体の製造方法であって、ボールミル、高速回転粉碎機、攪拌ミル、ジェット粉碎機のうち少なくとも一つから選ばれる方法によって混合され、かつ、乾式混合後の酸化チタンのオプティカルバンドギャップを BG1 とし、乾式混合前の酸化チタンの BG を BG0 とした時に、BG1 は 2.7 eV 以上 3.1 eV 以下であり、且つ BG0 - BG1 が 0.01 eV 以上 0.45 eV 以下となるように混合する酸化チタン構造体の製造方法。

【請求項 10】 ボールミルによる乾式混合におけるエネルギー定数 k が、混合する粉の総質量を w_p (g)、メディア質量を w_m (g)、ボールミル容器内径を d (m)、回転数を n (rpm)、混合時間を t (分) とした時に、

$$k = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

なる関係で表される k が 10,000 以上 25,000 以下である請求項 9 に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

【請求項 11】 粒子群 A と粒子群 B を乾式混合する請求項 9 又は 10 に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

【請求項 12】 粒子群 B が、粒子群 C と粒子群 D の混合物である請求項 11 に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

【請求項 13】 粒子群 A 乃至 D のうち少なくとも一つが、気相法で合成された酸化チタンである請求項 11 又は 12 に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

【請求項 14】 粒子群 A 及び粒子群 B または粒子群 C および粒子群 D の混合によるメカノケミカル反応の前後における BG の差が、0.01～0.45 eV である請求項 9 に記載の酸化チタン構造体の製造方法。

【請求項 15】 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン構造体を含む組成物。

【請求項 16】 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン構造体

を含む分散体。

【請求項 17】 請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の酸化チタン構造体を含む薄膜。

【請求項 18】 膜厚が、 $1\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 17 に記載の酸化チタン構造体を含む薄膜。

【請求項 19】 請求項 18 に記載の酸化チタン構造体を含む薄膜を構成要素とする色素電極を備えた色素増感太陽電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、太陽電池用途等に好適な酸化チタン構造体及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在の太陽電池はシリコン型太陽電池が主流となっているが、有害な原料の使用、高コストな製法等の観点から、新たな形式の太陽電池の研究、開発が行われて来た。

色素増感型太陽電池はその一つであり、1991年にロザンヌ工科大学のグレッツェル等によって報告（例えば非特許文献1参照）されて以来、シリコン型に代わる太陽電池として研究開発が進められている。

【0003】

一般的な色素増感型太陽電池は、図1で示されるような構造であり、色素電極、電解層、および対極の3つの部分から構成される。ここで色素電極6とは、導電性ガラス等の基材の上に増感色素の結合した、酸化チタン等の金属酸化物層が形成されている電極を示し、また対極7とは、導電性ガラス等の基材の上に白金やグラファイトのような触媒層が形成された電極を指す。電解層4は、電解質が溶解した溶液で、色素電極と対極で挟み込まれた部分である。

【0004】

光電変換の機構は次のように説明されている。

まず、増感色素が光を吸収し、電子と正孔を発生する。発生した電子は金属酸化物層を通じて導電性ガラス電極に到達し、外部へと取り出される。一方、発生した正孔は、電解層を通じて対極へと運ばれ、導電性ガラス電極を通じて供給された電子と結合する。

色素増感型太陽電池の特性を示す指標として、下式で表される光電変換効率がある

$$\eta (\%) = J_{sc} \times V_{oc} \times FF / \text{入射光エネルギー} \times 100$$

(式中、 η は光電変換効率、 J_{sc} は短絡電流密度 [mA/cm^2]、 V_{oc} は開放電圧 [V]、 FF はフィルファクター [-] を示す。入射光エネルギーは単位面積当たりの入射光エネルギー [mW/cm^2] を示す。)

【0005】

光電変換効率 η は、色素電極の性能に依存する。色素電極の性能を高める要因として、金属酸化物の単位当たりの表面積を大きくして増感色素の担持量を増やし電子発生量を増加させること、金属酸化物粒子のネッキングを増やして電子伝達を円滑にすること等が挙げられる。ここでいう粒子のネッキングとは図2に示すような構造を表し、粒子同士の点接触構造とは区別される。

【0006】

金属酸化物の単位当たりの表面積を大きくする方法としては、
には3～10 nmの細孔内径を有する酸化チタンを用いる方法（例えば特許文献1参照）が記載されている。これは、四塩化チタンから調製したゾルを加熱、乾燥させ、酸化チタン粒子を得るという方法である。しかし、四塩化チタン等を加水分解して得られる液相法酸化チタンは、その合成時の熱履歴が低いため、ネッキング構造が少ないという問題がある。

【0007】

金属酸化物粒子のネッキングを増やすには、導電性ガラス等の基板に酸化チタン層を形成させた後、四塩化チタンで処理する方法が提案されている（例えば非特許文献2参照）。ここで、四塩化チタンは、酸化チタン粒子と反応して新たな結合を生じさせ、粒子同士をネッキングさせる働きを有する。しかし、このような四塩化チタン処理は、ネッキングを増やすものの、酸化チタン粒子表面の結晶

性を低下させる、もしくは、格子欠陥を生じさせるという問題がある。結晶性が低かったり、格子欠陥が存在すると、酸化チタンの伝導帯エネルギー準位を低下させるため、太陽電池にした際の開放電圧が低下し、光電変換効率を下げてしまう。

【0008】

別の電子移動促進方法として、粒径の異なる粒子群を混合させて粒子の充填密度を高める方法がある。例えば粒度分布において複数のピークを有する半導体粒子群を用いる方法の提案（例えば特許文献2参照）がなされている。しかし、単に複数の粒子群を混合するだけであり、粒子間の点接触を増やすのみであるため、ネッキング構造よりも電子移動の効率は悪い。

【0009】

【特許文献1】

特開2001-283942号公報

【特許文献2】

特開2001-357899号公報

【特許文献3】

国際公開第01/16027号パンフレット

【特許文献4】

特開平6-304423号公報

【特許文献5】

特公昭36-3359号公報

【非特許文献1】

M. Graezel, Nature, 353, 737, (1991)

【非特許文献2】

例えば、C. J. Barbe et al., J. Am. Ceram. Soc., 80, 3157 (1997))

【非特許文献3】

清野学著, 「酸化チタン」 技報堂 (株), p. 129, (1991)

【非特許文献4】

L. D. Hart and L. K. Hadson, The American Ceramic Society Bulletin, 43, No. 1, (1964))

【非特許文献5】

橋本和仁、藤嶋昭 編集、「酸化チタン光触媒のすべて」(株)シーエムシー、(1998)

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の課題は、増感色素吸着量が多く、かつ、電子移動が円滑に行われる、光電変換効率の高い、太陽電池に好適な酸化チタン構造体及びその製造方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意研究した結果、単位質量当たりの表面積が大きく、かつ、粒子同士がネッキングしている酸化チタン構造体を製造し得る方法を見出し、上記課題を解決するに至った。

すなわち、本発明は、

[1] 積分球式分光光度計による反射率から算出したBGが、 2.7 eV 以上 3.1 eV 以下であることを特徴とする酸化チタン構造体、

【0012】

[2] BET法による比表面積から換算した粒子群Aと、粒子群Bより構成され、かつ、粒子群Aの粒子と粒子群Bの粒子が結合した構造を有する上記[1]に記載の酸化チタン構造体、

[3] 粒子群Bが、BET法による比表面積から換算した平均一次粒子径が $20\sim 40\text{ nm}$ の酸化チタン粉末(以降、粒子群Cと称する。)と $10\sim 20\text{ nm}$ の酸化チタン粉末(以降、粒子群Dと称する。)の混合物である上記[2]に記載の酸化チタン構造体、

[4] 粒子群Bの比表面積が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である上記[2]又は[3]に記載の酸化チタン構造体、

[5] 粒子群A乃至Dのうち少なくとも一つが、気相法で合成された酸化チタンである上記[1]乃至[4]のいずれかに記載の酸化チタン構造体、

【0013】

[6] タップ密度が 0.15 g/cm^3 以上 0.45 g/cm^3 以下である上記[1]乃至[5]のいずれかに記載の酸化チタン構造体、

[7] 酸化チタン構造体が、粒子群A及び粒子群Bまたは粒子群Cおよび粒子群Dのボールミルによる乾式混合により製造されたものであって、乾式混合における下式で表されるエネルギー定数 k

$$k = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

(式中、 w_p は混合する粉の総質量(g)、 w_m はメディア質量(g)、 d はボールミル容器内径(m)、 n は回転数(rpm)、 t は混合時間(分)を示す。)

が10000～25000である請求項2または3に記載の酸化チタン構造体、

[8] 粒子群A及び粒子群Bまたは粒子群Cおよび粒子群Dの混合によるメカノケミカル反応の前後におけるBGの差が、 $0.01 \sim 0.45\text{ eV}$ である上記[2]または[3]に記載の酸化チタン構造体、

【0014】

[9] 酸化チタンを乾式混合する酸化チタン構造体の製造方法であって、ボールミル、高速回転粉碎機、攪拌ミル、ジェット粉碎機のうち少なくとも一つから選ばれる方法によって混合され、かつ、乾式混合後の酸化チタンのオプティカルバンドギャップをBG1とし、乾式混合前の酸化チタンのBGをBG0とした時に、BG1は 2.7 eV 以上 3.1 eV 以下であり、且つ $BG0 - BG1$ が 0.01 eV 以上 0.45 eV 以下となるように混合する酸化チタン構造体の製造方法、

【0015】

[10] ボールミルによる乾式混合におけるエネルギー定数 k が、混合する粉の総質量を w_p (g)、メディア質量を w_m (g)、ボールミル容器内径を d (m)、回転数を n (rpm)、混合時間を t (分)とした時に、

$$k = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

せて粒子径を選択することもできる。

【0022】

粒子群Bは、増感色素を担持し、かつ、増感色素が発生させた電子を伝達する役割を持つ。増感色素は酸化チタンの表面水酸基、もしくはTi原子（以下、色素結合部と称する。）との化学結合により酸化チタンに担持されており、その結合を通じて電子を酸化チタンへと移動させる。よって酸化チタンと結合した増感色素量の増加に伴ない、電子移動数も増加することになる。酸化チタン表面には、表面水酸基が9から14個/ nm^2 あることが判っており（前述の非特許文献3、清野「酸化チタン」）、高比表面積を有する酸化チタンほど色素結合部が多くなる。太陽電池に好適な粒子群Bの比表面積は約 $40\text{ m}^2/\text{g}$ から約 $150\text{ m}^2/\text{g}$ であり、好ましくは約 $60\text{ m}^2/\text{g}$ 以上約 $110\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。

平均一次粒子径に換算すると約10 nmから約40 nm、好ましくは約13 nmから約25 nmとなる。平均一次粒子径が約10 nmより小さい粒子群は、一般に結晶性が低く、電子移動が円滑に行われなため太陽電池用途には適していない。この結晶性の低さは、その合成の際、粒子成長を抑制するために熱履歴を低く抑えることに起因する。平均一次粒径が約40 nmより大きな粒子群は比表面積が小さく、色素吸着量が不十分となる。粒子群Aと粒子群Bとの配合比は質量比で $A/B=5/95\sim30/70$ 、好ましくは $A/B=10/90\sim20/80$ である。

【0023】

円滑な電子移動のためには粒子同士がネッキング構造を持つと同時に、密に充填されている方が良く、充填密度を高めるためには平均粒径の異なる粒子群を組み合わせる方法が簡便である。特に、超微粒子に分類される粒子群Bはそのまま（単一粒子群）であっても良いが、充填密度が低いことが多いので、異径粒子群の組み合わせにより充填密度を高めた方が良い結果が得られる。組み合わせのベースとなる各々の粒子群の平均一次粒子径は、前述の粒子群Bに好適な粒径範囲から選択されるのが良く、平均一次粒子径が20～40 nmの粒子群Cと平均一次粒子径が10～20 nmの粒子群Dの組み合わせが好適である。粒子群Cと粒子群Dとの配合比は質量比で、 $C/D=10/90\sim80/20$ 、好ましくはC

$\phi/D = 15/85 \sim 75/25$ である。

【0024】

粒子の充填状態を示す指標の一つとしてタップ密度が挙げられる。充填密度が高まるに従い、値は増加する。タップ密度は以下の方法により測定される。

ホソカワミクロン（株）製粉体特性総合測定装置タイプPT-D等を用いて、100回タッピングさせ、その後、100 cm³カップに充填された質量（g）を測定する。タップ密度は粉体の質量（g）を100で除して得る。

本発明における酸化チタン構造体は、タップ密度が0.15 g/cm³以上0.45 g/cm³以下であることが好ましい。タップ密度が0.15 g/cm³未満である場合、充填密度が不足していることを示し、タップ密度が0.45 g/cm³より大きくなると酸化チタン構造体の空隙部分が少なくなり、色素増感太陽電池にした際、電解質が酸化チタン層に拡散しにくくなり、酸化チタン層内部で電解質が不足する。電解質が不足すると電荷移動がスムーズに進まなくなる。

【0025】

次に製造方法について説明する。

本発明の酸化チタン構造体の製造方法は、粒子群Aと粒子群Bを乾式混合することに特徴を有する。ここでいう乾式混合とは、水、有機溶媒等の分散媒を用いずに混合する方法を意味する。分散媒を用いる湿式混合では、衝突、摩擦等により発生するエネルギーが粒子だけでなく、分散媒にも拡散するため、メカノケミカル反応が生じにくい。重要なポイントは、乾式混合によってメカノケミカル反応を進め、粒子同士をネッキングさせることにある。

【0026】

前述のように、気相法酸化チタンはそれ自身粒子同士がある程度ネッキング構造を取っており、かかる構造においては電子移動はある程度容易である。電子移動をより促進させるためには、ネッキング構造をとる粒子数を更に増加させれば良く、乾式混合によるメカノケミカル反応の採用はさらに効果的であるといえる。

【0027】

乾式混合には、例えば、ボールミル、高速回転粉碎機、攪拌ミル、ジェット粉

砕機等が用いられる。粒子群にメカノケミカル反応を生じさせるエネルギーを与えるものであればどのようなものを利用しても良いが、使用する機材はコンタミしにくい材質が好ましい。以下、ボールミルのうち、転動ボールミルを例に説明する。

【0028】

転動ボールミルは最も汎用的な混合・粉碎方法であり、円筒状の容器を転動させることで起こる容器内の粉体とメディアの衝突、摩擦作用等を利用している。

この場合のエネルギー定数 k は、転動ボールミルによる混合、粉碎効果を統一して評価する指標として提案されており（非特許文献4）、下式で表される。

$$k = w_m / w_p \times d \times n \times t$$

（式中、 w_p は混合する粉の総質量（g）、 w_m はメディア質量（g）、 d はボールミル容器内径（m）、 n は回転数（rpm）、 t は混合時間（分）を示す。）

【0029】

エネルギー定数が高くなるほど粉体が受ける衝突、摩擦エネルギーは増加し、メカノケミカル反応が進行しやすい。

本発明の酸化チタン構造体の製造方法では、エネルギー定数 k が 10,000 以上 25,000 以下であることが望ましい。エネルギー定数 k が 10,000 を下回ると、メカノケミカル反応が不十分となり、粒子同士の結合が生じにくい。エネルギー定数 k が 25,000 よりも高いとメカノケミカル反応が進行し過ぎ、得られる酸化チタン構造体の空隙部分が少なくなる。過剰なメカノケミカル反応は、酸化チタン構造体の伝導帯エネルギー準位を極端に低下させるため、太陽電池にした際の開放電圧が低下し、光電変換効率を下げてしまう。

【0030】

他の混合方法においても、混合粒子群にメカノケミカル反応を生じさせるのに十分なエネルギーを与える条件に調整することが望ましい。例えば、高速回転粉碎機にあつては、回転数、滞留時間等の調整；攪拌ミルにあつては、攪拌速度、メディア質量、攪拌時間等の調整；ジェット粉碎機にあつてはキャリアガスの圧力、滞留時間等の調整を行い、メカノケミカル反応を進行させれば良い。

【0031】

メカノケミカル反応を検知する方法として、乾式混合前後のオプティカルバンドギャップ（以降、BGと略記する。）のズレを測定する方法が挙げられる。

酸化チタンのBGのズレは、メカノケミカル反応によって酸化チタン粒子の表面近傍の分子軌道が変化するために生じているものと考えられる。一次粒子径の異なる粒子は粒子表面の格子状態も異なるため、BGに差が存在する。メカノケミカル反応によってBGの異なる粒子同士が結合すると、新たな分子軌道が生じ、メカノケミカル反応前のBGとは異なる値となる。また、粒子表面の結晶性が低下し、BGが変化する現象も起こりうる。よって、乾式混合前後のBG差（以降、 ΔBG と略記する。）を測定することにより、粒子群Aの粒子と粒子群Bの粒子の結合や表面状態を規定することが出来る。ここで、BG、及び、 ΔBG の測定方法について以下に説明する。

【0032】

（株）島津製作所製積分球式分光光度計UV-2400及びISR-240A型等を用いて、波長と吸光度の関係を測定する。得られた吸光度のパターン（図3参照）の変曲点に対して接線を引き、接線が波長軸と交わる点（吸収端波長）を読み取る。吸光度のパターンと吸収端波長の関係の一例を図3に示す。

【0033】

BGは

$$E = 1240 / \lambda$$

（式中、EはBG [eV]、 λ は吸収端波長 [nm] を示す）で表されることから、乾式混合前のBG及び吸収端波長をそれぞれBG0、 $\lambda 0$ 、また、乾式混合後のBG及び吸収端波長をそれぞれBG1、 $\lambda 1$ とすると、乾式混合前後のBGは、それぞれ

$$BG0 = 1240 / \lambda 0$$

$$BG1 = 1240 / \lambda 1$$

となる。よって、乾式混合前後での ΔBG [eV] は、次式

$$\Delta BG = BG0 - BG1 = (1240 / \lambda 0) - (1240 / \lambda 1)$$

で表される。

【0034】

一般に、アナターゼ型酸化チタンのBGは、3.2 eVとされている（非特許文献5参照）

が、メカノケミカル反応によりBGは低下する傾向が見られる。

【0035】

本発明による酸化チタン構造体は、BG1が2.7 eV以上3.1 eV以下であることを特徴とし、また、乾式混合による ΔBG は0.01 eV以上0.45 eV以下であることが望ましい。 ΔBG が0.01 eVよりも小さい場合は粒子同士の結合が少ないことを表し、粒子間の電子移動が行われにくい。 ΔBG が0.45 eVよりも大きい場合は、粒子表面の結晶性の低下が大きく、電子移動速度が低下するとともに、酸化チタン構造体の伝導帯エネルギー準位が極端に低下するため、太陽電池にした際の開放電圧が低下し、光電変換効率を下げってしまう。

【0036】

本発明の酸化チタン構造体は、酸化チタンが分散可能な溶媒、例えば、水、エタノール、アセトン、アセトニトリル等、又はそれらの混合溶媒などに分散させて使用することも出来る。また、その分散体にポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール等のバインダーを添加することもできる。ここでいうバインダーとは、分散体を基板等に塗布し、製膜させる際に生じるひび割れや、基材からの剥離を防止する働きを有する物質を示す。

【0037】

また、本発明の酸化チタン構造体、または前述の酸化チタン構造体分散体は、導電性ガラス基板等に塗布し薄膜化することで色素太陽電池用の電極として用いることも出来る。酸化チタン構造体の薄膜は、その膜厚が1 μm 以上40 μm 以下であることが好ましい。膜厚が1 μm 未満の場合、薄膜内の光線の散乱や吸収が不十分となり、光電変換効率が低下する。膜厚が40 μm を越えると、電解質の拡散抵抗が大きくなったり、あるいは電子の移動距離が長くなったりするため、必ずしも性能が向上しないばかりか、成膜作業が繁雑になってしまう。

【0038】

【実施例】

以下、実施例及び比較例にて具体的に説明するが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

〈色素溶液調製〉

アセトニトリル（関東化学（株）製、試薬特級）50容量%、エタノール（関東化学（株）製、試薬特級）50容量%の混合溶媒に、 3 mmol/L のルテニウム錯体色素（ $\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NCS})_2$ 小島化学薬品（株）製）を溶解させた。

【0039】

〈電解液の調製〉

アセトニトリルに、 0.1 mol/L ヨウ化リチウム（キシダ化学（株）製、純度97%）、 0.05 mol/L ヨウ素（関東化学（株）製、試薬特級）、 0.5 mol/L テトラブチルアンモニウムヨウ素塩（Acros Organics製、純度98%）を溶解させた。

【0040】

〈光電変換効率測定法〉

作製した色素増感型太陽電池に、光源としてキセノンランプ（ウシオ電機（株）製、UXL-150D-S）を使用し、 100 mW/cm^2 の光線を照射した。この時の最大光電変換効率をポテンショスタット（北斗電工（株）製、HAB-151）を使用して測定した。

【0041】

（実施例1）：

気相法で得られた平均一次粒子径 150 nm の酸化チタン（昭和電工（株）製、スーパータイタニアF-10） 1.5 g 及び平均一次粒子径 25 nm の酸化チタン（同、スーパータイタニアF-5） 13.5 g 、 3ϕ ジルコニアボール 500 g を 800 cm^3 のポリエチレン容器（ $\phi 96 \times 133\text{ mm}$ ）に入れ、ボールミル（（株）アサヒ理化製作所製、AV）にて回転数 80 rpm で1時間、混合メカノケミカル反応させた。エネルギー定数は15,360であり、得られた酸化チタン構造体のタップ密度は 0.19 g/cm^3 、 ΔBG は 0.18 eV であ

った。この酸化チタン構造体には、ジルコニアボールの摩耗等によるコンタミは認められなかった。

【0042】

酸化チタン構造体15質量%、純水70質量%、エタノール10質量%、ポリエチレングリコール（和光純薬工業（株）製、試薬一級、分子量200,000）5質量%からなる酸化チタン構造体分散体を調整し、導電性ガラス基板（旭硝子（株）製）に塗布した後、500℃で20分間焼成し、導電性ガラス基板上に10～12 μ mの酸化チタン薄膜を形成させた。この酸化チタン薄膜を色素溶液に20～25℃で一晩浸漬して色素を吸着させ、色素電極を得た。導電性ガラス基板に白金を担持させた白金対極と5mm角に成形した色素電極を各々の活性面を30 μ m間隔で向かい合わせて固定し、その間に電解液を注入して、オープンタイプの色素増感太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は3.1%であった。粒子群Bの加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後のBG、 Δ BG、光電変換効率の結果を表1に示す。

【0043】

（実施例2）：

実施例1の酸化チタンを、平均一次粒子径250nmの気相法酸化チタン（昭和電工（株）製、スーパータイタニアG1）1.5g、平均一次粒子径30nmの気相法酸化チタン（同、スーパータイタニアF-4）6.8g、平均一次粒子径15nmの気相法酸化チタン（同、スーパータイタニアF-6）6.7gに変えた以外は実施例1と同様に色素増感太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は4.0%であった。粒子群Bの加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後のBG、 Δ BG、光電変換効率の結果を表1に示す。

【0044】

（実施例3）：

実施例1の酸化チタンを、平均一次粒子径150nmの気相法酸化チタン（昭和電工（株）製、スーパータイタニアF-10）3.0g、平均一次粒子径25nmの気相法酸化チタン（同、スーパータイタニアF-5）2.0g、平均一次粒子径15nmの気相法酸化チタン（同、スーパータイタニアF-6）10.0

gに変えた以外は実施例1と同様に色素増感太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は4.2%であった。粒子群Bの加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後のBG、 ΔBG 、光電変換効率の結果を表1に示す。

【0045】

(実施例4) :

実施例1の酸化チタンを、平均一次粒子径250nmの気相法酸化チタン(昭和電工(株)製、スーパータイタニアG1)1.5g、平均一次粒子径30nmの気相法酸化チタン(同、スーパータイタニアF-4)10.1g、平均一次粒子径15nmの気相法酸化チタン(同、スーパータイタニアF-6)3.4gに変えた。また、ボールミル混合をジェットミル((株)セイシン企業製、CP-04)で20℃、65MPaでの5回混合に代えた。それ以外は実施例1と同様に色素増感太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は3.7%であった。粒子群Bの加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後のBG、 ΔBG 、光電変換効率の結果を表1に示す。

【0046】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
粒子群Bの加重平均比表面積 (m^2/g)	59	75	95	63
エネルギー定数 (k)	15360	15360	15360	--
乾式混合後のタップ密度 (g/m^3)	0.19	0.17	0.15	0.24
乾式混合後のBG (eV)	2.9	2.9	3.1	3.0
乾式混合前後の ΔBG (eV)	0.18	0.13	0.07	0.06
最大光変換効率 (%)	3.1	4.0	4.2	3.7

【0047】

(比較例1) :

平均一次粒子径150nmの気相法酸化チタン(昭和電工(株)製、スーパー

タイタニアF-10) 1.5 g 及び平均一次粒子径 25 nm の気相法酸化チタン (同、スーパータイタニアF-5) 13.5 g を 500 ml のポリ袋に入れ、50 回振って混合した。得られた酸化チタン混合物のタップ密度は 0.11 g/cm^3 、 ΔBG は 0 eV であった。

【0048】

この酸化チタン混合物を実施例 1 と同様に色素増感太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 2.1% であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 ΔBG 、光電変換効率の結果を表 2 に示す。

【0049】

(比較例 2) :

実施例 1 の乾式混合時間を 0.5 時間に変えた以外は実施例 1 と同様に色素増感太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 2.2% であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 ΔBG 、光電変換効率の結果を表 2 に示す。

【0050】

(比較例 3) :

実施例 1 の乾式混合時間を 2.0 時間に変えた以外は実施例 1 と同様に色素増感太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 2.4% であった。粒子群 B の加重平均比表面積、タップ密度、乾式混合後の BG、 ΔBG 、光電変換効率の結果を表 2 に示す。

【0051】

(比較例 4) :

気相法で得られた平均一次粒子径 150 nm の酸化チタン (昭和電工 (株) 製、スーパータイタニアF-10) 1.5 g 及び平均一次粒子径 25 nm の酸化チタン (同、スーパータイタニアF-5) 13.5 g、純水 70.0 g、エタノール 10.0 g、ポリエチレングリコール (分子量 200,000) 5.0 g、 ϕ ジルコニアボール 500 g を 800 cm^3 のポリエチレン容器 ($\phi 96 \times 133 \text{ mm}$) に入れ、ボールミル ((株) アサヒ理化製作所製、AV) にて回転数 80 rpm で 1 時間混合し、酸化チタン分散液を得た。この酸化チタン分散液を酸

化チタン構造体分散体の替わりに用いた以外は実施例 1 と同様に色素増感太陽電池を作製した。この太陽電池の光電変換効率は 2.2% であった。粒子群 B の加重平均比表面積、光電変換効率の結果を表 2 に示す。

【0052】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
粒子群 B の加重平均比表面積 (m^2/g)	6.9	6.9	6.9	6.9
エネルギー定数 (k)	--	7680	30720	15360
乾式混合後のタップ密度 (g/m^3)	0.11	0.10	0.48	--
乾式混合後の BG (eV)	3.2	3.2	2.6	--
乾式混合前後の ΔBG (eV)	0.00	0.00	0.46	--
最大光変換効率 (%)	2.1	2.2	2.4	2.2

【0053】

【発明の効果】

本発明により、増感色素吸着量が多く、かつ、電子移動を円滑にすることができる酸化チタン構造体、及びこれらの製造方法が提供される。

本発明の酸化チタン構造体によれば、光電変換効率の高い色素増感太陽電池が得られるようになり、本発明は工業的に実用的な価値を有するものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

色素増感型太陽電池の構成の概略を示す断面図。

【図 2】

酸化チタン粒子のネッキング状態を示す電子顕微鏡写真。

【図 3】

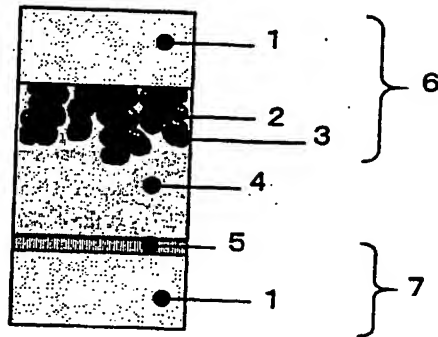
吸収端波長を求めるための吸光度パターン。

【符号の説明】

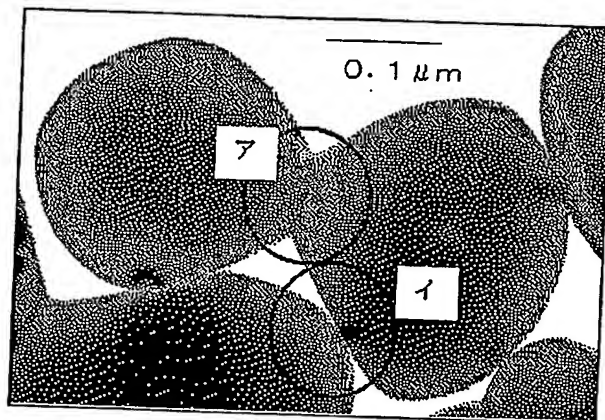
- 1 導電性ガラス
- 2 酸化チタン粒子
- 3 増感色素
- 4 電解層
- 5 触媒層
- 6 色素電極
- 7 対極
- ア ネッキング部
- イ 点接触部

【書類名】 図面

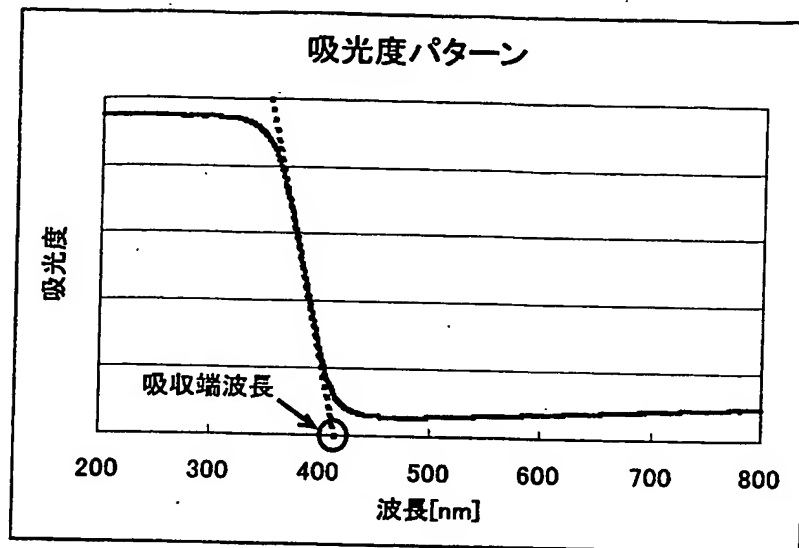
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 増感色素吸着量が多く、かつ、電子移動が円滑に行われる、光電変換効率の高い、太陽電池に好適な酸化チタン構造体及びその製造方法の提供。

【解決手段】 B E T法による比表面積から換算した平均一次粒子径が100～500 nmの範囲にある酸化チタン粉末（以降、粒子群Aと称する。）と、平均一次粒子径が10～40 nmの範囲にある酸化チタン粉末（以降、粒子群Bと称する。）より構成され、かつ、粒子群Aの粒子と粒子群Bの粒子が結合した構造を有し、積分球式分光光度計による反射率から算出したオプティカルバンドギャップ（以降、B Gと称する。）が、2.7 e V以上3.1 e V以下である酸化チタン構造体及びその製造方法並びに該酸化チタン構造体を含む薄膜を構成要素とする色素電極を備えた色素増感太陽電池。

【選択図】 図1

特願 2002-285334

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名

昭和電工株式会社